

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-121689  
(P2002-121689A)

(43) 公開日 平成14年4月26日 (2002. 4. 26)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 2 3 G 1/08

識別記号

F I  
C 2 3 G 1/08

ターミナル (参考)  
4 K 0 5 3

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-311979(P2000-311979)

(22) 出願日 平成12年10月12日 (2000. 10. 12)

(71) 出願人 000001258  
川崎製鉄株式会社  
兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号  
(71) 出願人 000004237  
日本電気株式会社  
東京都港区芝五丁目7番1号  
(72) 発明者 弓立 浩三  
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製  
鉄株式会社技術研究所内  
(74) 代理人 100080687  
弁理士 小川 順三 (外1名)

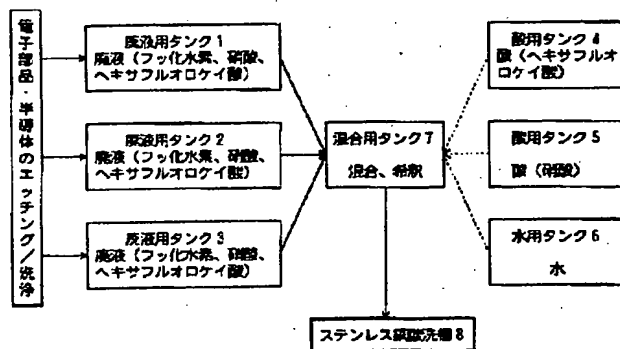
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ステンレス鋼用の酸洗液およびステンレス鋼の酸洗方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電子部品のエッチングや洗浄に用いられた硝酸、ヘキサフルオロケイ酸などを含む廃液をステンレス鋼の酸洗液として利用する。

【解決手段】 電子部品のエッチングおよび/または洗浄に使用された廃液を用いて、硝酸濃度が50~150 g/リットル、ヘキサフルオロケイ酸濃度が10~75 g/リットルおよびフッ化水素濃度が1 g/リットル以下に濃度調整して酸洗液とし、この酸洗液を用いてステンレス鋼を酸洗する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 硝酸濃度が50～150 g/リットル、ヘキサフルオロケイ酸濃度が10～75 g/リットルおよびフッ化水素濃度が1 g/リットル以下であることを特徴とするステンレス鋼用の酸洗液。

【請求項2】 前記した酸洗液が、電子部品のエッチングおよび/または洗浄に使用された廃液を用いて濃度調整したものであることを特徴とする請求項1に記載のステンレス鋼用の酸洗液。

【請求項3】 電子部品のエッチングおよび/または洗浄に使用された廃液を用いて、硝酸濃度が50～150 g/リットル、ヘキサフルオロケイ酸濃度が10～75 g/リットルおよびフッ化水素濃度が1 g/リットル以下に濃度調整して酸洗液とし、この酸洗液を用いてステンレス鋼を酸洗することを特徴とするステンレス鋼の酸洗方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体などの電子部品のエッチング/洗浄で使用された廃液を、ステンレス鋼の酸洗液として有効に利用するための、ステンレス鋼の酸洗技術に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ステンレス鋼には、耐食性や耐熱性などの機能のほか、表面の美麗さ（光沢、白色度等）も求められることから、その製造工程では、一般に、表面のスケール除去処理（脱スケール処理）を行うことによってこれら品質の確保を図っている。ステンレス鋼表面のスケールは、Cr等の鋼中合金成分やFeが熱間圧延や焼鈍の工程で酸化し、それらの酸化物として鋼表面に生成したものであり、その厚みは数 $\mu$ mから数十 $\mu$ m程度のものである。このようにして生成したスケールは鋼表面の光沢等を低下させるだけでなく、耐食性や加工性をも阻害するので、これらの悪影響を排除しようとするのが脱スケール処理である。

【0003】しかし、ステンレス鋼のスケール層は鋼表面に緻密に形成しているので、酸との反応性が低く、炭素鋼などに適用される塩酸や硫酸といった酸の溶液を用いて脱スケール処理することは困難である。そこで、ステンレス鋼の脱スケール処理では、酸洗の前処理として、ブラスト、グラインダー、メカニカルブラシによるスケールの予備的な除去、ベンディング、テンションレベラー、スキンパス等によるスケール層への機械的なクラックの導入、塩浴（溶融アルカリ塩）浸漬処理や中性塩電解等によるCr系酸化物の改質等が行われるのが一般的である。そして、これらの前処理に続いて、硫酸、硝酸、フッ酸（フッ化水素水と硝酸の混合液）等の酸溶液を用いて、酸洗処理が行われる。なお、この酸洗は、脱スケール処理としての役割のほか、鋼表面の不動態化処理としての役割を担うこともある。また、酸洗溶液のうち、

硝酸・フッ酸溶液は酸洗能力が最も強く、短時間で美麗な表面肌が得られるために、広く使用されている。

【0004】ところで、シリコンウエハー半導体、液晶用石英部品、半導体焼成用の石英管などの電子部品（以下、単に「電子部品」という）の製造工程では、エッチングや洗浄などを行う際に、硝酸、フッ化水素水、硝酸・フッ酸などの溶液が用いられている。そのため、電子部品のエッチングや洗浄の工程から排出される廃液には、大量の硝酸、ヘキサフルオロケイ酸、フッ化水素水などが含有されている。ここに、ヘキサフルオロケイ酸は、まず始めにSiが $\text{HNO}_3$ により $\text{SiO}_2$ となり、さらに $\text{SiO}_2$ がHFにより $\text{H}_2\text{SiF}_6$ （ヘキサフルオロケイ酸）となってエッチング/洗浄が進行するときに生成されるものである。したがって、エッチング/洗浄の廃液中にはSiは、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ として溶出していることになる。そこで、電子部品の製造工程で発生した上記各成分を含む廃液を、ステンレス鋼の脱スケール用の酸洗液として使用することが可能になれば、双方の利益は大きく、工業的価値はきわめて大きいと考えられる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、電子部品の製造工程においてエッチングや洗浄などに使用されたこれら廃液を、ステンレス鋼の酸洗液として脱スケールに利用する試みは、これまでのところ皆無である。本発明は、このような現状に鑑み、電子部品のエッチングや洗浄に用いられた硝酸やヘキサフルオロケイ酸を含む廃液（以下、これらを総称して「廃液」とも称す）をステンレス鋼の酸洗液として、再利用することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】発明者らは、上記の課題を解決するために、電子部品のエッチングや洗浄に用いられた廃液のステンレス鋼用酸洗液としての適応性について調査、研究を行った。その結果、所定の成分範囲にある廃液は、従来の酸洗液に比べて遜色のない良好な表面品質で脱スケールすることができ、ステンレス鋼用の酸洗液として十分に使用できることがわかった。本発明は、このような知見に基づいて完成したものであり、その要旨構成は以下のとおりである。

【0007】(1) 硝酸濃度が50～150 g/リットル、ヘキサフルオロケイ酸濃度が10～75 g/リットルおよびフッ化水素濃度が1 g/リットル以下であることを特徴とするステンレス鋼用の酸洗液。

(2) 前記した酸洗液が、電子部品のエッチングおよび/または洗浄に使用された廃液を用いて濃度調整したものであることを特徴とする上記(1)に記載のステンレス鋼用の酸洗液。

(3) 電子部品のエッチングおよび/または洗浄に使用された廃液を用いて、硝酸濃度が50～150 g/リットル、ヘキサフルオロケイ酸濃度が10～75 g/リットル、

トルおよびフッ化水素濃度が1 g/リットル以下に濃度調整して酸洗液とし、この酸洗液を用いてステンレス鋼を酸洗することを特徴とするステンレス鋼の酸洗方法。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。電子部品の多くはSiを含有しており、これを硝酸、フッ化水素水、硝酸でエッチングしたり、洗浄すると、廃液中に多量の $\text{H}_2\text{SiF}_6$ が含有される。すなわち、シリコンウエハをエッチング処理する場合には、前述したように、Siが $\text{HNO}_3$ により $\text{SiO}_2$ となり、この $\text{SiO}_2$ がHFにより $\text{H}_2\text{SiF}_6$ となってエッチングされるのである。

【0009】発明者らは、このように電子部品をエッチング処理した廃液に含まれるヘキサフルオロケイ酸( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ )に着目して、硝酸、ヘキサフルオロケイ酸の濃度が異なる廃液を準備し、ステンレス鋼の酸洗液として適用可能かどうかについて調査した。用いたエッチング処理廃液は、A( $\text{HNO}_3$ :168 g/リットル、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ :252 g/リットル)、B( $\text{HNO}_3$ :252 g/リットル、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ :352 g/リットル)、C( $\text{HNO}_3$ :320 g/リットル、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ :172 g/リットル)であった。これら濃度が異なる廃液を、種々の割合で混合し、さらに水で希釈することにより、 $\text{HNO}_3$ :25~200 g/リットル、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ :5~120 g/リットルの酸洗用溶液に調整した。

【0010】こうして濃度調整した溶液を用いてステンレス鋼の酸洗実験を行った。その結果、溶液中の濃度を、 $\text{HNO}_3$ :50~150 g/リットル、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ :10~75 g/リットルの範囲に調整した溶液の場合には、その多くが良好な酸洗性(光沢、白色度)を示した。発明者らは、さらに、これら比較的良好な酸洗性がえられたものの液組成を詳細に調査したところ、 $\text{HNO}_3$ と $\text{H}_2\text{SiF}_6$ の濃度が上記範囲にあっても、その溶液に含まれるフッ化水素濃度が酸洗性に影響を与え、その濃度を1 g/リットル以下に制限することが良好な酸洗を得る上で重要であることが明らかとなった。

【0011】すなわち、 $\text{HNO}_3$ が50 g/リットル未満、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ が10 g/リットル未満の低濃度の場合には、ステンレス鋼表面の脱スケールが十分に行われなくなる。一方、 $\text{HNO}_3$ が150 g/リットル超え、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ が75 g/リットル超えの高濃度域では、脱スケールの程度が過度になり、表面が荒れたり、製品歩留りの低下を生じてしまう。また、フッ化水素濃度が1 g/リットルを超えてしまうと、脱スケールが安定して行なわれず、ステンレス鋼表面にピット(小さい穴状の欠陥)が生じやすくなる。よって、本発明における酸洗液の組成は、硝酸濃度が50~150 g/リットル、ヘキサフルオロケイ酸濃度が10~75 g/リットルおよびフッ化水素濃度が1 g/リットル以下のものとす

る。なお、電子部品のエッチング、洗浄の廃液には、B、P、C1を含有することがあるが、これら成分の含有量は極力抑制するのが望ましく、合計量で1 g/リットル以下に制限するのが好ましい。

【0012】本発明に従い、電子部品・半導体のエッチング、洗浄に用いた廃液をステンレス鋼の酸洗液として利用する場合、その具体的な実施方法について、図1の例により説明する。図1において、廃液用タンク1~3には、電子部品・半導体のエッチング、洗浄工程で排出された廃液を貯留してあり、廃液中の硝酸濃度、ヘキサフルオロケイ酸濃度、フッ化水素濃度がタンクごとに異なっている。また、酸用タンク4、5の貯留液はそれぞれ未使用のヘキサフルオロケイ酸、未使用の硝酸であり、水用タンク6は水である。

【0013】まず、廃液用タンク1~3のうちの1基の液をそのまま、または、複数基の液を混合することによって、本発明濃度範囲の酸洗液を得ることができれば、混合用タンク7にこれら液を溜めておき、混合用タンク7から必要量をステンレス鋼酸洗槽8に供給し、ステンレス鋼の脱スケール処理を行う。また、タンク1~3の廃液だけでは本発明濃度範囲の酸洗液が得られない場合には、硝酸、ヘキサフルオロケイ酸、フッ化水素の濃度比率の調整は、タンク4または5の各酸を用いて、また、濃度が高い場合にはタンク6の水を用いて、タンク7にて混合、希釈して必要な濃度範囲に調整する。このようにして調整された酸洗液は、同様に、タンク7からステンレス鋼酸洗槽8に供給される。

#### 【0014】

【実施例】表1に示す化学組成からなる、硝酸(試薬特級)、フッ化水素水(試薬特級)、ヘキサフルオロケイ酸(試薬特級)および半導体のエッチング工程で使用された廃液3種(A~C)を、混合用の原液として、種々の割合で混合し、また必要により水による希釈を行い、液組成の異なる酸洗液を作った。また、硝酸(試薬特級)とフッ化水素水(試薬特級)および水のみを用いて所定の割合で混合することにより、酸洗性の比較に用いる標準液とした。これらの酸洗液を用いて、18%Cr-8%Ni系のSUS304(熱延板をショットブラスト後、硫酸濃度200 g/リットルで液温70℃の硫酸溶液にて2回酸洗したもの)、および17%Cr系のSUS430(熱延板をショットブラスト後、2回硫酸酸洗したもの)を液温60℃で30秒間酸洗し、酸洗前後の重量から酸洗減量を求めるとともに、酸洗後の鋼の表面状態をSEM(走査型電子顕微鏡)により観察した。

【0015】表2に、酸洗液を混合調整する際に用いた原液、酸洗液の化学組成、酸洗減量および酸洗後の表面状態をまとめて示す。標準液を用いて酸洗したものを参考例として示す。表2に示されるように、発明例においてはすべて、鋼種の如何にかかわらず、標準液を用いた参考例と同程度の酸洗減量が得られ、またその表面状態

も良好であり、脱スケール処理において何の支障もないことがわかった。一方、硝酸濃度が発明の範囲から外れた比較例では、酸洗減量が不足して脱スケールが十分ではないか、酸洗後の表面にビット（小さい穴状の欠陥）が発生するかのいずれかであり、良好な脱スケール処理が行えなかった。なお、混合用の原液および酸洗液中

の、ヘキサフルオロケイ酸の含有量およびフッ化水素の含有量はそれぞれ、JIS K1405の中和滴定法により、また硝酸の含有量は、イオンクロマトグラフィーで $\text{NO}_3^-$ を定量して求めた。

【0016】

【表1】

原液 (記号)	原液 (名称)	硝酸 (g/リットル)	ヘキサフルオロケイ酸 (g/リットル)	フッ化水素 (g/リットル)
N	硝酸 (試薬)	660	0	0
F	フッ化水素水 (試薬)	0	0	800
H	ヘキサフルオロケイ酸 (試薬)	0	300	0
A	エッチング廃液A	168	252	0
B	エッチング廃液B	252	362	0
C	エッチング廃液C	320	172	0

【0017】

【表2】

	混合に用いた原液 (記号)	ステンレス鋼種	酸洗液化学組成			酸洗減量 (g/m <sup>2</sup> )	酸洗後の 表面状態
			硝酸 (g/リットル)	ヘキサフルオロケイ酸 (g/リットル)	フッ化水素 (g/リットル)		
発明例1	A, B	SUS304	105	25	0	27	良好
発明例2	B, C	SUS304	104	65	0	29	良好
発明例3	A, B, N	SUS304	108	13	0	26	良好
発明例4	N, H	SUS304	145	27	0	28	良好
発明例5	A, F	SUS304	58	28	0.7	26	良好
比較例1	A, B	SUS304	102	5	0	12	光沢なし
比較例2	A, B, C	SUS304	25	28	0	13	光沢なし
比較例3	B, F	SUS304	105	28	10	28	ビット発生
比較例4	C, F	SUS304	75	28	3	26	ビット発生
比較例5	N	SUS304	104	0	0	12	光沢なし
参考例1	N, F	SUS304	105	0	0	20	良好
発明例6	A, B	SUS430	105	28	0	87	良好
発明例7	B, C	SUS430	104	65	0	88	良好
発明例8	A, B, N	SUS430	106	13	0	85	良好
発明例9	N, H	SUS430	145	27	0	86	良好
発明例10	A, F	SUS430	58	28	0.5	81	良好
比較例6	A, B	SUS430	102	5	0	60	光沢なし
比較例7	A, B, C	SUS430	25	28	0	55	光沢なし
比較例8	B, F	SUS430	105	28	4	84	ビット発生
比較例9	C, F	SUS430	80	28	10	85	ビット発生
比較例10	N	SUS430	104	0	0	15	光沢なし
参考例2	N, F	SUS430	105	0	0	28	良好

【0018】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、半導体などの電子部品の製造において使用された廃液を、ステンレス鋼の酸洗液として有効に利用することができる。したがって、本発明は、電子部品の製造工場における廃酸処理の簡略化、またステンレス鋼の製造コストの低減などに大きく寄与するものである。そして、本

発明は、資源のカスケード利用により、資源の有効活用、地球環境の保全に寄与し、循環型社会形成に貢献する。

【図面の簡単な説明】

【図1】廃液をステンレス鋼酸洗液として用いるフロー図である。

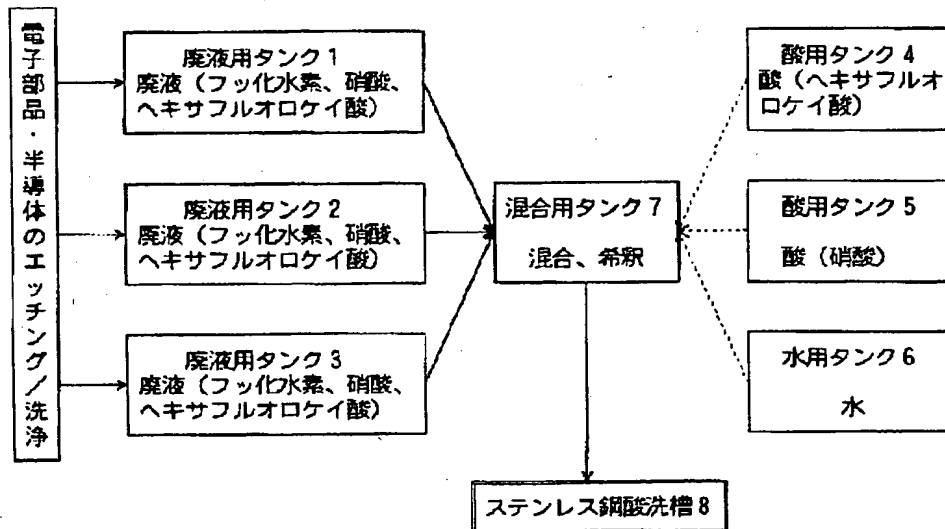
【符号の説明】

(5) 002-121689 (P2002-12JL8)

- 1、2、3 廃液用タンク  
4、5 酸用タンク  
6 水用タンク

- 7 混合用タンク  
8 ステンレス鋼酸洗槽

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 野中 泉  
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製  
鉄株式会社千葉製鉄所内
- (72)発明者 天野 忍  
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製  
鉄株式会社千葉製鉄所内
- (72)発明者 杉中 智洋  
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製  
鉄株式会社千葉製鉄所内

- (72)発明者 上杉 浩之  
東京都千代田区内幸町2丁目2番3号 川  
崎製鉄株式会社東京本社内
- (72)発明者 藤原 政志  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内
- Fターム(参考) 4K053 PA03 PA17 QA01 RA16 RA17  
RA27 SA06 TA16 YA05 ZA10